零磁場共鳴法による緩和現象

お茶の水女子大学・人間文化　　下尾　由美

目次

1．はじめに

核磁気共鳴法は、物質を破壊せずにその内部構造を調べることができるため、物性実験を支える基本的手段であるだけでなく、広く応用もされている[1]。通常の実験では、かなり高い外部磁場を試料に印加しながら磁化の時間発展を観測している。これに対し、外場を切った状態での時間発展を捉える、Zero Field NMR と呼ばれる実験が最近進展しつつある[2]。まず、物質の内部磁場の揺動成分を調べるという観点に立って、例を挙げよう。

図1a、bは塩素酸バリウム一水和物の多結晶から得られたスペクトルである。図1aは通常の NMR、図1bは Zero Field NMR の実験によるものである。共に2つのプロトンから得られる信号を観測している。例えば、揺動磁場の振幅はスペクトルの線幅に関連するが、図1aのスペクトルの形状には外部静磁場の影響が大きく効き、さらに線幅には2つのプロトンの双極子相互作用と内部磁場の揺らぎの両方が寄与している。このため、内部揺動磁場の振幅に関する情報をスペクトルのみから決定することは甚だ困難であろう。一方、図1bのスペクトルは、双極子相互作用がピーク間隔だけに寄与し、内部磁場の揺動が線幅に寄与する場合もあるので、このときには揺動を直接捉えることができる。

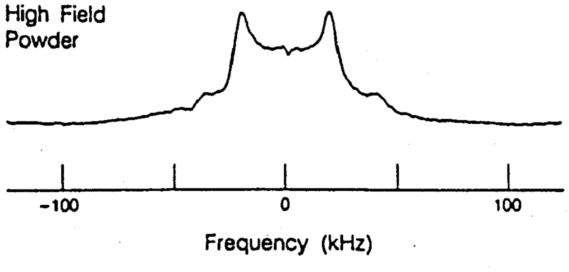


図1a

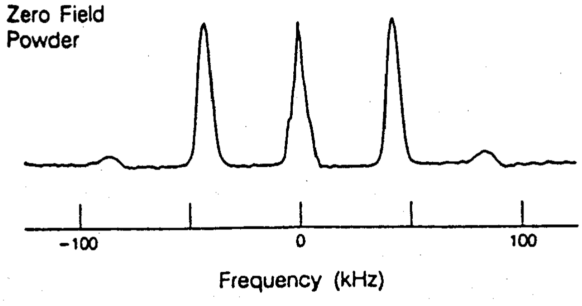


図1b

2．実験の概要と問題点

まず実験の方法を簡単に述べておく[2]。試料を外部磁場H_Zの中で平衡状態にしておく。H_Zを切った時刻をt=0とすると、試料の磁化は内部磁場だけによって時間変化する。t_1経過したところで再び外部磁場H_Zを印加し、同時に印加された交流磁場により共鳴を起こさせて磁化を測定する。以上のプロセスををt_1を変えて行うことにより、外部磁場が印加されていない状態における時間発展を得ることができる（図２）。それをフーリエ変換して図１のようなスペクトルが得られる。

以上が実験の概要だが、現状の解析法は、初期分布に対する高温近似が使われていたり、内部揺動磁場の動的性格が考慮されていないためスペクトル解析としては不十分である。他方、零磁場NMRについては久保・鳥谷部に始まる研究があるが[3]~[7]、今後実験と対応させていくためには複数個のスピンの系や多結晶試料も扱えるように理論を拡張する必要がある。加えて、この問題に対しては摂動論は用いることができない。今回は磁化の時間発展に対する定式化を行い、更に物質内部の揺動磁場の性質によってスペクトルが受ける影響を調べた結果について述べる。

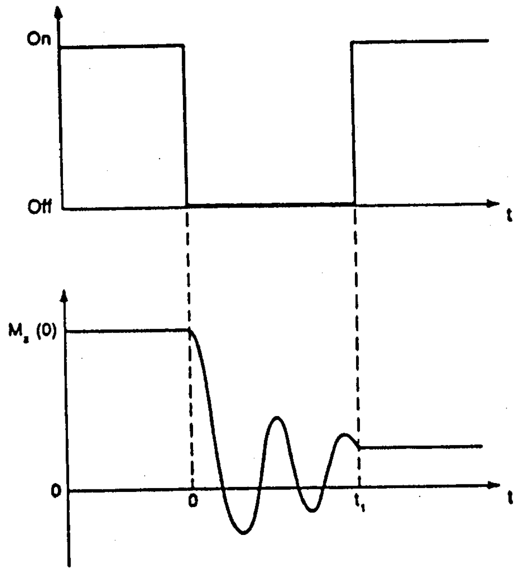


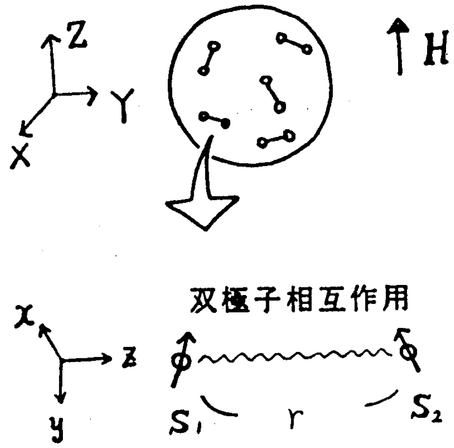
図２

3．磁化の時間発展を求める手順

実験の概要からわかるように、外部磁場は磁化の時間発展に対し、初期条件としての役割をもつ。t=0以後の時間発展を支配するスピン系のハミルトニアンに含まれるのは、試料内部における相互作用のみとなる。このハミルトニアンは、例えば試料に多結晶を用いる場合、一見非常に複雑なものになるが、個々の分子固有の座標軸上では単純で基本的な形をとることができる。そこで座標系は実験室系(X,Y,Z)と分子座標系(x,y,z)とに分けて、相互にオイラー角$\Omega(\alpha,\beta,\gamma)$で関係づけておく[8]。時間発展は、まず１個の分子についてのスピンの期待値を分子系上で求めた後、実験室系の成分で表し、オイラー角の空間配位分布について平均を取ればよい。多結晶を考える場合は、一様分布とすればよい。

4．ハミルトニアンが時間に依らない例

まず、時間発展が解析的に求められる以下の例を考える。多結晶を構成する分子が、大きさ１／２のスピンを２個含んでいて、それらは直接に双極子相互作用しているモデルである。初期の平衡状態を決める外部静磁場の方向をZ軸方向とする。２つのスピンを結ぶ方向をz軸にとると、系を記述するハミ



ルトニアンは

$$\mathcal{H} = -\hbar\omega_D\left(3S_{1z}S_{2z} - \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2\right) \qquad (1)$$

のように与えられる。ここで、２つのスピンをそれぞれ、$\mathbf{S}_1$、$\mathbf{S}_2$と表した。ω_Dは双極子相互作用を特徴づける角振動数で、

$$\omega_D = \frac{\gamma_1\gamma_2}{r^3} \qquad (2)$$

と表される。γ_1、γ_2は２個のスピンそれぞれに固有の磁気回転比、ｒは２つのスピン間の距離である。このハミルトニアンから出発して、先程の手順によって磁化、すなわちスピンの期待値のＺ成分の時間発展を求める。実験室系では

$$\langle S_Z(t)\rangle = \langle S_Z(0)\rangle_{eq}\left[\sin^2\beta\cos\left(\frac{3}{2}\omega_D t\right) + \cos^2\beta\right] \qquad (3)$$

となる。多結晶試料の持つ空間配位に対する平均操作

$$\frac{1}{8\pi^2}\int_0^{2\pi} d\alpha \int_0^{\pi} d\beta \int_0^{2\pi} d\gamma \sin\beta \,\cdot \qquad (4)$$

を横棒で表すと、求める期待値は

$$\overline{\langle S_Z(t)\rangle} = \langle S_Z(0)\rangle_{eq}\left[\frac{1}{3} + \frac{2}{3}\cos\left(\frac{3}{2}\omega_D t\right)\right] \qquad (5)$$

という結果になる。これをフーリエ変換してスペクトルを求めると、ハミルトニアンの固有エネルギー各々の差に相当する周波数の所に、３本のデルタ関数が現われる。

しかし、実際に観測されるスペクトルは 先程の実験データにもあったように、有限の広がりを持っている。これは、ハミルトニアンの中に、注目しているスピンと分子内の他の原子・イオンなどとの相互作用が加わり、スピンに対してはランダムな磁場として作用するためであると考えられる。したがってここまでの話を、内部磁場がランダムに揺動する場合に拡張する。

５．ハミルトニアンが時間に依る場合

揺動磁場を考えることにより、ハミルトニアンが時間に依存する場合には、解析的な解は一般には求められないので、数値計算によってスピンの期待値を求める方

法を述べる。多結晶試料を考えた場合、スピンの期待値の実験室系での第n成分は

$$\overline{\langle S_n(t)\rangle} = \frac{2}{3}\langle S_n(0)\rangle_{eq} \sum_{\lambda=x,y,z} \sum_{m} \left(J,m\middle|\left(U(t,0)S_\lambda U^+(t,0)\right)_B S_\lambda\middle|J,m\right) \qquad (6)$$

のように表される(n=X,Y,Z)。ここで$(\ )_B$は、揺動に対して平均を取ることを示している。$\langle S_n(0)\rangle_{eq}$は初期における磁化のn成分の平衡値である。mはスピン系の取りうる状態を表す。S_λはスピン演算子の分子系における成分、$U(t,0)$は時刻0からtまでの時間発展の演算子である。このS_λや$U(t,0)$などは、全て、$|J,m)$を基底とする行列で書かれる。期待値の時間発展はちょうど、スピンの時間相関関数の形で表せることがわかる。次に$U(t,0)$を具体的に数値計算するために、時間を離散化する[6],[7],[9],[10]。時刻0からtまでを刻み幅εでN個に分割すると$U(t,0)$は各々の時刻における、系を記述するハミルトニアン$\mathcal{H}(t)$を用いて

$$U(t,0) = \exp_{\leftarrow}\left[-\frac{i\varepsilon}{\hbar}\int_0^t d\tau\,\mathcal{H}(\tau)\right] = \lim \prod_{k=1}^{N}{}_{\leftarrow} U(t_k) \qquad (7)$$

と書ける。ただし$U(t_k)$は各時刻における時間変化の割合を表していて

$$U(t_k) \cong \exp\left[-i\frac{\varepsilon}{\hbar}\mathcal{H}(t_k)\right] \cong 1 - i\frac{\varepsilon}{\hbar}\mathcal{H}(t_k) \qquad (8)$$

と近似することができる。次節では(8)に具体的なハミルトニアンを代入することにより数値解を求める。

6．数値計算の具体例

4節のモデルを拡張し、分子に含まれる大きさ1／2の2個のスピンが、双極子相互作用の他に、内部揺動磁場を感じている場合を考える。1個の分子に着目したとき、それぞれのスピンが感じるランダムな磁場を$\mathbf{H}_1(t)$、$\mathbf{H}_2(t)$とすると、ハミルトニアンは

$$\mathcal{H}(t) = -\hbar\omega_D\left(3S_{1z}S_{2z} - \mathbf{S}_1\cdot\mathbf{S}_2\right) + \sum_{k=1,2}\gamma_k\hbar\mathbf{H}_k(t)\cdot\mathbf{S}_k \qquad (9)$$

となる。以下では

$$\omega_k(t) = \gamma_k\mathbf{H}_k(t) \qquad (k=1,2) \qquad (10)$$

$$S_{k\pm} \equiv S_{kx} \pm iS_{ky} \qquad (11)$$

$$\omega_{k\pm} \equiv \omega_{kx}(t) \pm i\omega_{ky}(t) \qquad (12)$$

という量を定義する。

S_{1z}、S_{2z}の固有状態を基底とすると、$U(t_k)$は（８）式にしたがって

$$U(t_k)=1-\frac{i\varepsilon}{2}\times$$
$$\times\begin{bmatrix} -\omega_D+\omega_{1z}(t_k)+\omega_{2z}(t_k) & \omega_{2-}(t_k) & \omega_{1-}(t_k) & 0 \\ \omega_{2+}(t_k) & \omega_D+\omega_{1z}(t_k)-\omega_{2z}(t_k) & -\omega_D & \omega_{1-}(t_k) \\ \omega_{1+}(t_k) & -\omega_D & \omega_D-\omega_{1z}(t_k)+\omega_{2z}(t_k) & \omega_{2-}(t_k) \\ 0 & \omega_{1+}(t_k) & \omega_{2+}(t_k) & -\omega_D-\omega_{1z}(t_k)-\omega_{2z}(t_k) \end{bmatrix} \tag{13}$$

のような４行４列の行列になる。

揺動磁場は

$$\langle\omega_{k\lambda}(t)\rangle=0 \tag{14}$$

$$\langle\omega_{k\lambda}(t)\omega_{k\lambda}(0)\rangle=\Delta^2\exp\left(-\frac{t}{\tau_c}\right) \tag{15}$$

という性質のガウス・マルコフ的な確率過程であるとしよう[11]。Δは揺動の幅、τ_cは揺動の相関時間である。以下では、Δを1.0で一定にしておき、

$$\alpha=\tau_c\Delta \tag{16}$$

を揺動の速さを表すパラメータとする。値が小さいほど揺動が速く、大きいほど遅い。以下、図３～５に、パラメータを

$\alpha=0.01$，0.1，1.0，10.0，100.0

のように変えて得られた $\overline{\langle S_n(t)\rangle}/\langle S_n(0)\rangle_{eq}$ をフーリエ変換して求めたスペクトルを示す。

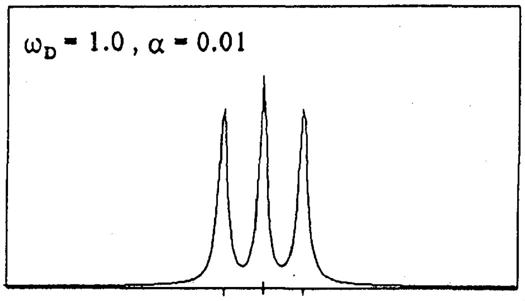


図 3 a　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

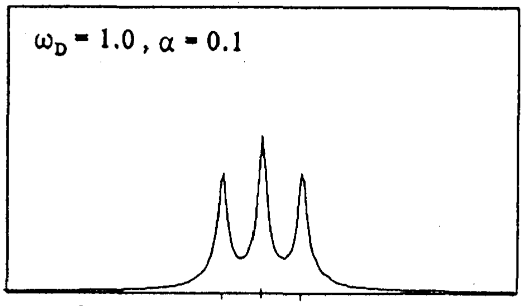


図 3 b　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

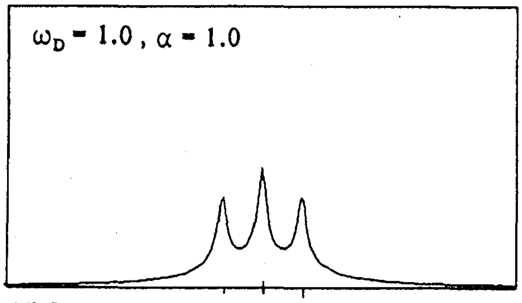


図 3 c　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

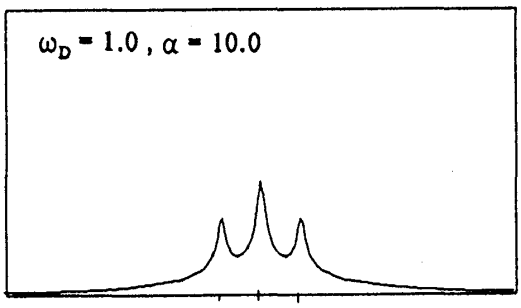


図 3 d　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

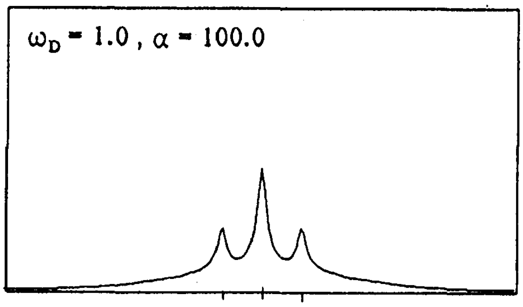


図 3 e　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

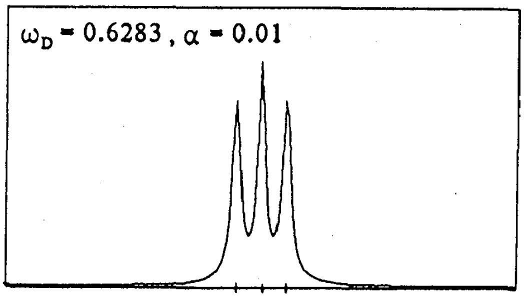


図 4 a　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

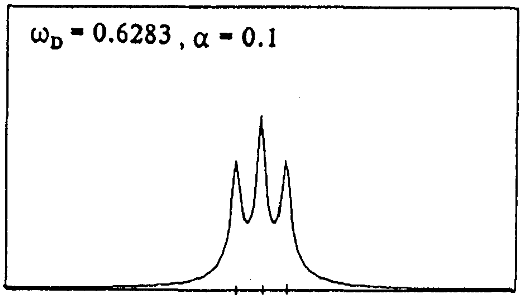


図 4 b　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

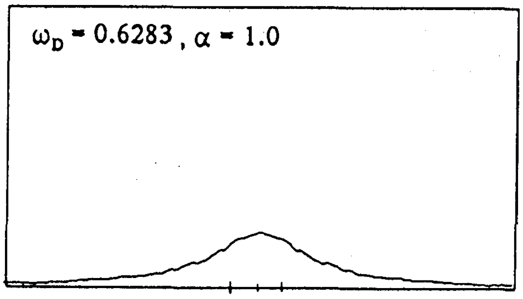


図 4 c　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

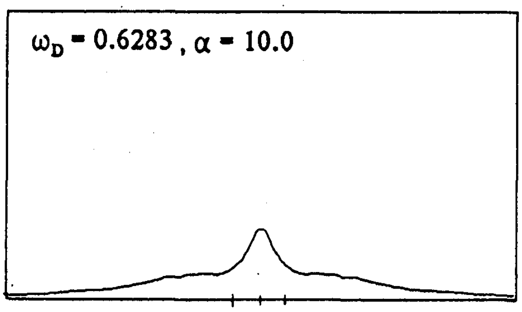


図 4 d　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

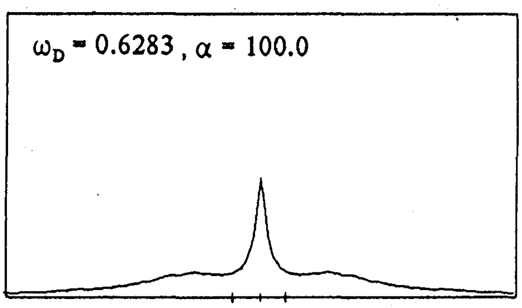
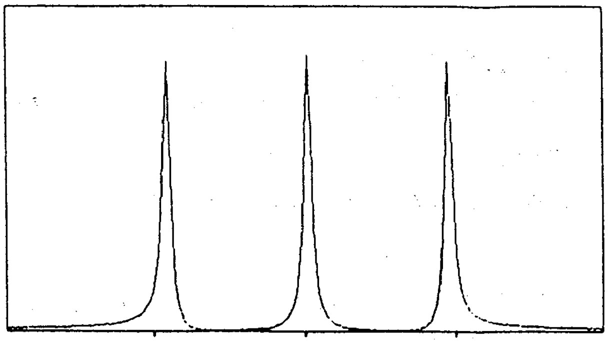


図 4 e　$-3\omega_D/2\Delta$　0　$3\omega_D/2\Delta$　ω/Δ

図５

$\omega_D = 3.0$
$\alpha = 0.01$



-5.0　0.0　5.0　ω/Δ

（１）$\omega_D = 1.0 = \Delta$　の場合（図３ａ～ｅ）

揺動が速くなるにつれ、スペクトルに広がりが見られる。しかし全体の形状には、あまり大きな変化は見られない。これは揺動の振幅が、各々のピーク間隔に比べ小さいためだと思われる。

（２）$\omega_D = 0.62831 < \Delta$　の場合（図４ａ～ｅ）

αの変化にしたがってスペクトルの形状に著しい変化が見られる。$\alpha = 0.1$ぐらいから広がりが見られ、$\alpha = 1.0$ではスペクトルは全体に広がってピークを捉えることができなくなる。更にα が大きくなると、これまでと異なる形状が現われ、新たなピークも見られる。揺動の速い時は、スピンが揺らぐ磁場についていくことができず、双極子相互作用で決まるピークが見られるのに対し、揺動が遅くなると、揺動磁場の分布が陽に現れるようになると思われる。

（３）$\omega_D = 3.0 > \Delta$　の場合（図５）

最後は揺動に対しω_Dがかなり大きい例をあげよう。初めにあげた実験の例、図１ｂは２つのプロトンのスピンの時間発展を捉えたものだが、この例は ω_Dに対して揺動が小さい場合であると考えられる。これは室温における実験の結果なので、さらに温度を変化させた実験が望まれる。種々の α の変化に対応するであろう。

７．まとめと今後の課題

今回我々は零磁場核磁気共鳴を含む一般論を展開した。これは、初期における外部磁場の大小や温度の高低による制限を受けないもので、磁化の時間発展はスピンの時間相関関数で表されることがわかった[(6)式]。また、数値計算を行うことにより、揺動の速さを表すパラメータを変化させると、様々な形状のスペクトルが得られた。これにより、我々の理論は実際の系に対しても適用可能であることがわかった。

ここで実行した計算は非常に簡単な系に対するものである。ただし、我々の定式化は、分子を構成する原子の数や、個々のスピンの大きさなどの制限を受けることなく様々な系に適用することができる。そこで今後、スピンの数を更に増やした系に理論を拡張する予定である。また、今回の定式化では温度は初期条件としてしか入っていない。時間発展の部分に温度に依存する効果を厳密に取り入れて、系の振る舞いを探っていくことも興味深いと思われる。

参考文献

[1] F.Bloch : Phys.Rev.70 (1946) 460;
N. Bloembergen, E.M.Purcell and R.V.Pound: Phys.Rev.73 (1048) 679
R. Kubo and K. Tomita : J.Phys.Soc.Jpn. 9 (1954) 888

[2] D.P.Weitekamp, A.Bielecki, D.Zax, K.Zilm, and A.Pines:
Phys.Rev.Lett.,50, 1807, (1983)
D.B.Zax, A.Bielecki, K.W.Zilm, A.Pines, and D.P.Weitekamp:
J.Chem.Phys.,83, 4877 (1985)

[3] R. Kubo and T. Toyabe , in :
Proc. of the XIVth Colloque Ampere Ljubljana 1966,
Magnetic Resonance and Relaxation, R. Blinc, ed.
(North-Holland, Amsterdam, 1967),p.810

[4] μSR（ミュオンスピン回転・緩和・共鳴）特集号、
固体物理、26, (1991) ,No. 11

[5] F. Shibata and I. Sato, Physica, 143A (1987) 468;
同じ結果の別法による解は、
H. Risken, L.Schoendorff and K. Vogel : Phys.Rev. A42 (1991) 4562

[6] F.Shibata and C.Uchiyama, Physica A (1992) in press

[7] 内山智香子、お茶の水女子大学博士学位論文（1990）

[8] J.J.Sakurai 著、桜井明夫訳："現代の量子力学", (1989) , 吉岡書店

[9] H. Ezaki and F.Shibata , submitted to Physica A, (1992)

[10] 黒田朱美、お茶の水女子大学大学院修士論文 (1991)

[11] 湯川秀樹、戸田盛和、久保亮五編・著、
岩波講座　現代物理学の基礎（第２版）５統計物理学（1978）、岩波書店